

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-265518.
(P2002-265518A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl.
C 0 8 F 4/654
4/656
10/00

識別記号

F I
C 0 8 F 4/654
4/656
10/00

テーマコード(参考)
4 J 0 2 8
4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全14頁)

(21) 出願番号 特願2001-68093 (P2001-68093)

(22) 出願日 平成13年3月12日 (2001.3.12)

(71) 出願人 596133485
日本ポリケム株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72) 発明者 石井 公一郎
三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社プロセス開発センター内

(72) 発明者 遠藤 潤
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社技術開発センター内

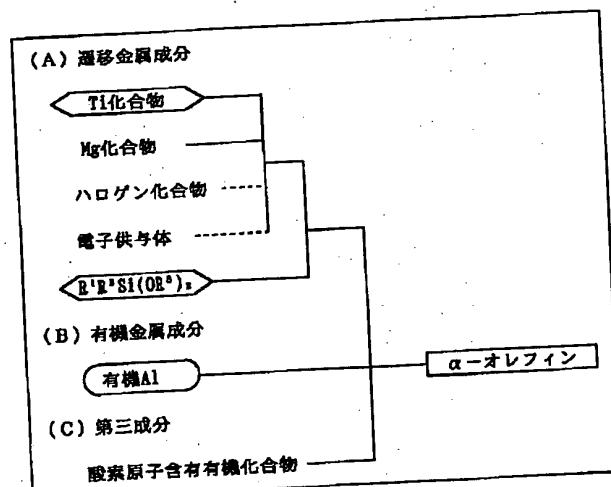
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -オレフィン重合用触媒及びそれを用いた α -オレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】 非晶性成分の低減によって立体規則性を向上させた α -オレフィン重合体を製造可能とする触媒及びその重合方法の提供

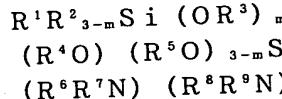
【解決手段】 (A) マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物成分、及び(C) 酸素原子含有有機化合物成分を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒であって、四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が、52.0 kcal/mol以上79.0 kcal/mol以下であることを特徴とする α -オレフィン重合用触媒。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物成分、及び(C) 酸素原子含有有機化合物成分を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒であつて、四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が、52.0 kcal/mol以上79.0 kcal/mol以下であることを特徴とする α -オレフィン重合用触媒。

【請求項2】 四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が、57.0 kcal/mol以上7*



(ここで、R¹はケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α 位炭素原子が二級又は三級の脂肪族炭化水素基であり、R²はR¹と同一もしくは異なる脂肪族炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は炭化水素基であり、R⁶とR⁷、R⁸とR⁹は環状を形成していてもよく、mは1≤m≤3である。)

成分(B)：有機アルミニウム化合物成分

成分(C)：酸素原子含有有機化合物成分

【請求項4】 成分(C) 酸素原子含有有機化合物成分が炭酸エステル化合物、アセタール化合物、エーテル化合物から選ばれた請求項1～3のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項5】 成分(C) 酸素原子含有有機化合物成分が、下記の酸素原子含有有機化合物から選ばれたものである請求項4に記載の α -オレフィン重合用触媒。

a. 四塩化チタン分子に対する配位熱が、57.0 kcal/mol～66.0 kcal/molの炭酸エster化合物

b. 四塩化チタン分子に対する配位熱が、66.0 kcal/mol～72.0 kcal/molのアセタール化合物

c. 四塩化チタン分子に対する配位熱が72.0 kcal/mol～77.5 kcal/molのエーテル化合物

【請求項6】 請求項1～5いずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒を用いて、 α -オレフィンを単独重合又は共重合することを特徴とする α -オレフィンの重合法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 α -オレフィン重合用触媒及びそれを用いた α -オレフィンの重合法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、固体触媒成分、有機アルミニウム化合物成分及び特定の酸素原子含有有機化合物を組み合わせてなる α -オレフィン重合

*2. 0 kcal/mol以下である請求項1記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項3】 下記の成分(A)、成分(B)及び成分(C)を組み合わせてなる請求項1又は2に記載の α -オレフィン重合用触媒。

成分(A)：下記の成分(A1)及び成分(A2)を接觸させてなる固体触媒成分、

成分(A1)：チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分として含有する α -オレフィン重合用固体成分、

成分(A2)：下記の一般式のいずれかで表されるケイ素化合物、

一般式(1)

一般式(2)

一般式(3)

用触媒であり、また、それを用いて α -オレフィンの重合を行うことにより、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体を高い収率で得ることができる、 α -オレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分を使用して α -オレフィンの高立体規則性重合体を高収率で製造するという提案が数多くなされている（例えば、特開昭57-63310号、同57-63311号、同57-63312号、同58-138705号、同58-138731号各公報参照。）。これらの中で、上記の固体触媒成分、有機アルミニウム化合物成分及び電子供与体成分を併用してなる重合用触媒は実用性の高いものである。

【0003】 しかしながら、本発明者等が知るところでは、この触媒系においても生成する α -オレフィン重合体の立体規則性は十分とはいえない、特に最近の高結晶性 α -オレフィン重合体が要望される分野においては、非晶性成分の更なる改善が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、なお一層の非晶性成分の低減によって立体規則性を向上させた α -オレフィン重合体を製造可能とする触媒及びその重合法を提供するものである。

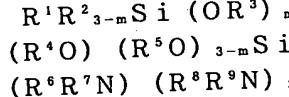
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記問題点を解決するために、各種触媒成分について鋭意検討を行った結果、固体触媒成分に有機アルミニウム化合物成分及び特定の酸素原子含有有機化合物成分を組み合わせることにより、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体が高収率で得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0006】 具体的には、(A) マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物成分、及び(C) 酸素原子含有有機化合物を組み合わせてなる α -オレフィン重合

機化合物成分を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒であって、四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が、52.0 kcal/mol以上79.0 kcal/mol以下であることを特徴とする α -オレフィン重合用触媒を提供するものである。

【0007】また、本発明は、四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が、57.0 kcal/mol以上72.0 kcal/mol以下である上記の α -オレフィン重合用触媒、及び、下記の成分*



(ここで、 R^1 はケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α 位炭素原子が二級又は三級の脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は R^1 と同一もしくは異なる脂肪族炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は炭化水素基であり、 R^6 と R^7 、 R^8 と R^9 は環状を形成していてもよく、 m は $1 \leq m \leq 3$ である。)

成分(B)：有機アルミニウム化合物成分

成分(C)：酸素原子含有有機化合物成分

さらに、本発明は、成分(C)酸素原子含有有機化合物成分が炭酸エステル化合物、アセタール化合物、エーテル化合物から選ばれてなる上記の α -オレフィン重合用触媒、及び、成分(C)酸素原子含有有機化合物成分が、下記の酸素原子含有有機化合物から選ばれたものである上記の α -オレフィン重合用触媒を提供するものである。

【0009】a. 四塩化チタン分子に対する配位熱が、57.0 kcal/mol～66.0 kcal/molの炭酸エステル化合物

b. 四塩化チタン分子に対する配位熱が、66.0 kcal/mol～72.0 kcal/molのアセタール化合物

c. 四塩化チタン分子に対する配位熱が72.0 kcal/mol～77.5 kcal/molのエーテル化合物

また、本発明は、上記の α -オレフィン重合用触媒を用いて、 α -オレフィンを単独重合又は共重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】〈 α -オレフィン重合用触媒〉本発明に用いられる触媒は、成分(A)、成分(B)及び特定の成分(C)を組み合わせてなるものである。ここで「組み合わせてなる」ということは、成分が挙示のもの（すなわち、成分(A)、成分(B)及び成分(C)）のみであるということを意味するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が共存することを排除しない。

* (A)、成分(B)及び成分(C)を組み合わせてなる上記の α -オレフィン重合用触媒を提供するものである。

【0008】成分(A)：下記の成分(A1)及び成分(A2)を接触させてなる固体触媒成分、
成分(A1)：チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分として含有する α -オレフィン重合用固体成分、
成分(A2)：下記の一般式のいずれかで表されるケイ素化合物、

一般式(1)

一般式(2)

一般式(3)

【0011】(1) 固体触媒成分(成分(A))

本発明の触媒は、(A)マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物成分、及び(C)酸素原子含有有機化合物成分を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒であって、好ましくは、成分(A)として、特定の固体成分(成分(A1))及び特定のケイ素化合物(成分(A2))の接触生成物が使用される。このような本発明の成分(A)は、上記必須二成分以外の合目的的な他の成分の共存を排除しない。

【0012】1) 成分(A1)

本発明で用いられる固体成分は、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分として含有してなる α -オレフィンの立体規則性重合用固体成分である。ここで「必須成分として含有し」ということは、挙示の三成分以外に合目的的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものとして存在してもよいことを示すものである。

【0013】チタン、マグネシウム及びハロゲンを含む固体成分そのものは公知のものである。例えば、特開昭53-45688号、同54-3894号、同54-1092号、同54-39483号、同54-94591号、同54-118484号、同54-131589号、同55-75411号、同55-90510号、同55-90511号、同55-127405号、同55-147507号、同55-155003号、同56-18609号、同56-70005号、同56-72001号、同56-86905号、同56-90807号、同56-155206号、同57-3803号、同57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号、同58-8706号、同58-27732号、同58-32604号、同58-2605号、同58-67703号、同58-117206号、同58-127708号、同58-183708号、同58-183709号、同59-149905号、同59-149906号、同63-108008号

号、同63-264607号、同63-264608号、特開平1-79203号、同1-98603号、同7-258328号、同8-269125号、同11-21309号各公報等に記載のものが使用される。

【0014】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド、金属マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。これらの中でもマグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム等のMg (OR¹⁰)_{2-n}X_n (ここで、R¹⁰は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、nは0≤n≤2である。)で表されるマグネシウム化合物が好ましい。

【0015】またチタン源となるチタン化合物としては、一般式Ti (OR¹¹)_{4-p}X_p (ここで、R¹¹は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、pは0≤p≤4である。)で表される化合物が挙げられる。

【0016】具体例としては、TiCl₄、TiBr₄、Ti (OC₂H₅) Cl₃、Ti (OC₂H₅)₂Cl₂、Ti (OC₂H₅)₃Cl、Ti (O-i-C₃H₇) Cl₃、Ti (O-n-C₄H₉) Cl₃、Ti (O-n-C₄H₉)₂Cl₂、Ti (OC₂H₅) Br₃、Ti (OC₂H₅) (O-n-C₄H₉)₂Cl、Ti (O-n-C₄H₉)₃Cl、Ti (OC₆H₅) Cl₃、Ti (O-i-C₄H₉)₂Cl₂、Ti (OC₅H₁₁) Cl₃、Ti (OC₆H₁₃) Cl₃、Ti (OC₂H₅)₄、Ti (O-n-C₆H₁₃)₄、Ti (O-i-C₃H₇)₄、Ti (O-n-C₄H₉)₄、Ti (O-n-C₆H₁₃)₄、Ti (O-n-C₈H₁₇)₄、Ti (OCH₂CH(C₂H₅)C₄H₉)₄ 等が挙げられる。

【0017】また、TiX₄ (ここで、X'はハロゲンである。)に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、TiCl₄·CH₃COCl₂H₅、TiCl₄·CH₃CO₂C₂H₅、TiCl₄·C₆H₅NO₂、TiCl₄·CH₃COCl、TiCl₄·C₆H₅COCl、TiCl₄·C₆H₅CO₂C₂H₅、TiCl₄·ClCOCl₂H₅、TiCl₄·C₄H₄O等が挙げられる。

【0018】また、TiCl₃ (TiCl₄を水素で還元したもの、アルミニウム金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む)、TiBr₃、Ti (OC₂H₅) Cl₂、TiCl₂、シクロペニタジエニルチタニウムジクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。これらのチタン化合物の中でもTiC

14、Ti (OC₂H₅)₄、Ti (OC₂H₅) Cl₃等が好ましい。

【0019】ハロゲンは、上述のマグネシウム及び(又は)チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、例えばAlCl₃、AlBr₃、AlI₃、EtAlCl₂、Et₂AlCl等のアルミニウムのハロゲン化合物やBCl₃、BBr₃、BI₃等のホウ素のハロゲン化合物、SiCl₄、MeSiCl₃等のケイ素のハロゲン化合物、PCl₃、PCl₅等のリンのハロゲン化合物、WC₁等のタンクステンのハロゲン化合物、MoCl₅等のモリブデンのハロゲン化合物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。触媒成分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素又はこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

【0020】さらに、この固体成分を製造する場合に、任意成分として電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。この固体成分の製造に利用できる電子供与体(内部ドナー)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸又は無機酸類のエステル類、エーテル類、アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アソニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体、スルホン酸エステルのような含硫黄電子供与体などを例示することができる。

【0021】より具体的には、
 (イ)メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブロパンジオールなどの炭素数1ないし18のアルコール類。

(ロ)フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトール、1,1'-ビー-2-ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類。

(ハ)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アセチルアセトンなどの炭素数3ないし15のケトン類。

(ニ)アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類。

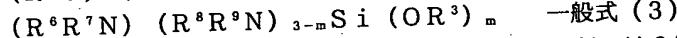
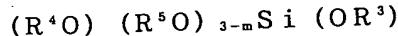
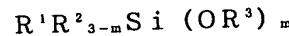
(ホ)ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシリル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロ

トン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 α -バレロラクトン、クマリン、フタリドなどの有機酸モノエステル、又は、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘプチル、コハク酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、1, 2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、炭酸エチレン、ノルボルナンジエニル-1, 2-ジメチルカルボキシラート、シクロプロパン-1, 2-ジカルボン酸-n-ヘキシル、1, 1-シクロブタンジカルボン酸ジエチルなどの有機酸多価エステルの炭素数2ないし20の有機酸エステル類。

(ヘ) ケイ酸エチル、ケイ酸ブチルなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類。

(ト) アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類。

(チ) メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ビナフタレン、1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-メチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロベンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、1, 3-ジエトキシプロパン、2, 2*



(ここで、R¹はケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α 位炭素原子が2級又は3級の脂肪族炭化水素基であり、R²はR¹と同一もしくは異なる脂肪族炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は炭化水素基であり、R⁶とR⁷、R⁸とR⁹は環状を形成していてもよく、mは1≤m≤3である。)

ここで、R¹は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すな

*-ジメチル-1, 3-ジエトキシプロパン、1, 3-ジプロポキシプロパン、1, 3-ジブトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジエトキシプロパン、1, 2, 3-トリメトキシプロパン、1, 1, 1-トリメトキシメチル-エタンなどの炭素数2ないし20のエーテル類、

(リ) 酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類。

(ヌ) メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリethylアミン、ビペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ビリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類。

(ル) アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類。

(ヲ) 2-(エトキシメチル)-安息香酸エチル、2-(t-ブトキシメチル)-安息香酸エチル、3-エトキシ-2-フェニルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-s-ブチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-t-ブチルプロピオン酸エチルなどのアルコキシエステル化合物類。

(ワ) 2-ベンゾイル安息香酸エチル、2-(4'-メチルベンゾイル)安息香酸エチル、2-ベンゾイル-4, 5-ジメチル安息香酸エチルなどのケトエステル化合物類。

(カ) ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸イソプロピル、p-トルエンスルホン酸-n-ブチル、p-トルエンスルホン酸-s-ブチルなどのスルホン酸エステル類等を挙げることができる。これらの電子供与体は、二種類以上用いることもできる。これらの中で好ましいのは有機酸エステル化合物、酸ハライド化合物及びエーテル化合物であり、特に好ましいのはフタル酸ジエステル化合物、酢酸セロソルブエステル化合物、フタル酸ジハライド化合物及びジエーテル化合物である。

【0022】2) 成分(A2)

本発明で好ましい態様として使用されるケイ素化合物は、下記の一般式のいずれかで表されるものである。

【0023】

一般式(1)

一般式(2)

一般式(3)

わち α 位炭素原子が2級又は3級の脂肪族炭化水素基であり、R¹が分岐脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常3~20、好ましくは3~10である。また、R¹が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4~20、好ましくは5~10である。R²はR¹と同一もしくは異なる脂肪族炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、炭素数は通常1~20、好ましくは1~10であり、含有可能なヘテロ原子としては窒素、酸

素、ケイ素、リン、硫黄である。R³は炭化水素基であり、炭素数は通常1～20、好ましくは1～10である。R⁴、R⁵は炭化水素基であり、炭素数は通常1～20、好ましくは分岐脂肪族炭化水素基又は環状脂肪族炭化水素基で炭素数は3～20である。R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は炭化水素基であり、炭素数は通常1～20、好ましくは、R⁶とR⁷、R⁸とR⁹が環状を形成していて、炭素数が4～20である。

【0024】本発明で使用できるケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。 $(CH_3)_3CSi(CH_3)$
 $(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH(CH_2)_2)$
 $(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_3H_7)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_6H_{13})(OCH_3)_2$ 、 $(CH_2H_5)_3CSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)(C_2H_5)CHSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $((CH_3)_2CH_2)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)(CH_3)(CH_3)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)(CH_3)(CH_3)_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3CSi(OC_2H_5)_3$ 、 $(CH_3)_3CSi$

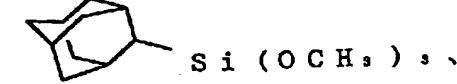
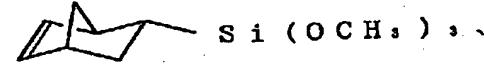
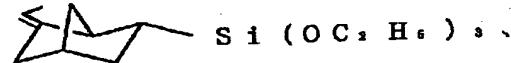
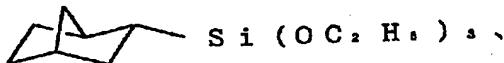
10

* $(C_2H_5)CHSi(OCH_3)_3, (CH_3)_2CH(C$
 $H_3)_2CSi(CH_3)(OCH_3)_2, ((CH_3)$
 $_3C)_2Si(OCH_3)_2, (C_2H_5)(CH_3)_2CS$
 $i(OCH_3)_3, (C_2H_5)(CH_3)_2CSi(OC_2$
 $H_5)_3, (CH_3)_3CSi(OC(CH_3)_3)(OCH$
 $_3)_2, ((CH_3)_2CH)_2Si(OCH_3)_2, ((C$
 $H_3)_2CH)_2Si(OC_2H_5)_2, (C_5H_9)_2Si$
 $(OCH_3)_2, (C_5H_9)_2Si(OC_2H_5)_2, (C_5$
 $H_9)(CH_3)Si(OCH_3)_2, (C_5H_9)((CH$
 $_3)_2CHCH_2)Si(OCH_3)_2, (C_6H_{11})Si$
 $(CH_3)(OCH_3)_2, (C_6H_{11})_2Si(OCH_3)$
 $_2, (C_6H_{11})((CH_3)_2CHCH_2)Si(OC$
 $H_3)_2, ((CH_3)_2CHCH_2)((C_2H_5)(C$
 $H_3)CH)Si(OCH_3)_2, ((CH_3)_2CHC$
 $H_2)((CH_3)_2CH)Si(OC_5H_{11})_2, HC$
 $(CH_3)_2C(CH_3)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2,$
 $HC(CH_3)_2C(CH_3)_2Si(CH_3)(OC$
 $_2H_5)_2, HC(CH_3)_2C(CH_3)_2Si(OCH_3)$
 $_3, HC(CH_3)_2C(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_3,$

10 [0025]

* 【化1】

20 [0025]



$\text{[0026]} \quad (\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)$
 $(\text{OCH}_3)_2, \quad (\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)$
 $(\text{OCH}_3)_2, \quad (\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$
 $(\text{OCH}_3)_2, \quad (\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{NC}_4\text{H}_9)(\text{OCH}_3)_2$
 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{NC}_5\text{H}_{11})(\text{OCH}_3)_2,$
 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{NC}_9\text{H}_{17})(\text{OCH}_3)_2, \quad ((\text{CH}_3)_3\text{C}$
 $\text{H}_3)_2\text{HCO})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2, \quad ((\text{CH}_3)_3\text{C}$
 $\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2, \quad (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}$
 $\text{H}_3)_2, \quad (4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}$
 $\text{H}_3)_2, \quad (4-\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}$
 $\text{H}_3)_2, \quad (4-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}$

40 H_3C_2 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 等を挙げることができる。

【0027】これらの中で好ましいのは、 $(CH_3)_3CSi(CH_3(CH_3)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3(CH_3)_2)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_3H_7)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_6H_{13})(OCH_3)_2$ 、 $(C_5H_9)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_5H_9)_2Si$

11

$(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_6H_{11})_2Si(CH_3)(OCH_3)$ 、 $(OCH_3)_2(C_6H_{11})_2Si$ 等が挙げられる。

【0028】さらに、本発明の成分(A)の製造においては、上記の成分の他に任意成分を含んでもよいことは前記の通りであるが、そのような任意成分として適当なものとしては以下の化合物を挙げることができる。

【0029】(a) ビニルシラン化合物

ビニルシラン化合物としては、モノシラン(SiH_4)中の少なくとも一つの水素原子がビニル基($CH_2=C$
 $H-$)に置き換えられ、そして残りの水素原子のうちのいくつかが、ハロゲン(好ましくはCl)、アルキル基(好ましくは炭素数1~12の炭化水素基)、アリール基(好ましくはフェニル基)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~12のアルコキシ基)、その他で置き換えられた構造を示すものである。

【0030】より具体的には、 $CH_2=CH-SiH_3$ 、 $CH_2=CH-SiH_2(CH_3)$ 、 $CH_2=CH-SiH(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CH-Si(CH_3)_3$ 、 $CH_2=C(H-SiCl_3)$ 、 $CH_2=CH-SiCl_2(CH_3)$ 、 $CH_2=CH-SiCl_1(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CH-Si(H(C1))CH_3$ 、 $CH_2=CH-Si(C_2H_5)_3$ 、 $CH_2=CH-SiCl(C_2H_5)_2$ 、 $CH_2=CH-SiCl_2(C_2H_5)$ 、 $CH_2=CH-Si(CH_3)_2(C_2H_5)$ 、 $CH_2=CH-Si(CH_3)(C_2H_5)_2$ 、 $CH_2=CH-Si(n-C_4H_9)_3$ 、 $CH_2=CH-Si(C_6H_5)_3$ 、 $CH_2=CH-Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ 、 $CH_2=CH-Si(CH_3)_2(C_6H_5)$ 、 $CH_2=CH-Si(CH_3)_2(C_6H_4CH_3)$ 、 $(CH_2=CH-Si(CH_3)_2S_i-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2))$ 、 $(CH_2=CH)_2SiH_2$ 、 $(CH_2=CH)_2SiCl_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Si(CH_3)_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Si(C_6H_5)_2$ 等を例示することができる。

【0031】(b) 周期律表第I~III族金属の有機金属化合物

周期律表第I族~第III族金属の有機金属化合物を使用することも可能である。本発明で使用する周期律表第I族~第III族金属の有機金属化合物は、少なくとも一つの有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基としては、炭素数1~20程度、好ましくは1~6程度のヒドロカルビル基が代表的である。原子価の少なくとも一つが有機基で充足されている有機金属化合物の金属の残りの原子価(もしそれがあれば)は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基(ヒドロカルビル基は、炭素数1~20程度、好ましくは1~6程度)、あるいは酸素原子を介した当該金属(具体的には、メチルアルモキサンの場合の $-O-Al(CH_3)_3-$)その他で充足される。

【0032】このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ)メチルリチウム、n-ブチルリチウム、第
三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ)ブチ

ルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシルエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロライド、第三ブチルマグネシウムプロマイド等の有機マグネシウム化合物、(ハ)ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、(ニ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルモキサン等の有機アルミニウム化合物がある。このうちでは、特に有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0033】上記任意成分(a)及び(b)は、一種又は二種以上を組み合わせて使用することができる。これらの任意成分を使用すると、本発明の効果はより大きくなる。

【0034】成分(A)の製造

成分(A)は、成分(A)を構成する各成分を、又は必要により前記任意成分を段階的にあるいは一時的に相互に接触させて、その中間及び/又は最後に有機溶媒、例えば炭化水素溶媒又はハロゲン化炭化水素溶媒で洗浄することによって製造することができる。

【0035】その場合に、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体生成物(A1)を先ず製造し、それを前記一般式のケイ素化合物と同時あるいは順次接触させる方式(いわば逐次法)によることもできるし、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体生成物をつくる過程で既にこのケイ素化合物を存在させることによって一挙に成分(A)を製造する方式(いわば一段法)によることも可能である。好ましい方は前者である。

【0036】前記の成分(A)を構成する各成分の接觸条件は、酸素の不存在下で実施する必要があるものの、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接觸温度は、 $-50\sim 200^\circ C$ 程度、好ましくは $0\sim 100^\circ C$ である。接觸方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接觸させる方法などがある。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族又は芳香族の炭化水素及びハロ炭化水素、ポリシロキサン等が挙げられる。

【0037】成分(A)を構成する各成分使用量の量比は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $0.0001\sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01\sim 10$ の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使

用量はチタン化合物及び（又は）マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で0.01～1000の範囲内がよく、好ましくは0.1～100の範囲内である。成分(A2)のケイ素化合物の使用量は、成分(A1)を構成するチタン成分に対するケイ素の原子比(ケイ素/チタン)で0.01～1000、好ましくは0.1～100の範囲内である。

【0038】任意成分としてのビニルシラン化合物を使用するときのその使用量は、成分(A1)を構成するチタン成分に対するモル比で、0.001～1000の範囲内がよく、好ましくは0.01～100の範囲内である。任意成分としての有機金属化合物を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で0.001～100の範囲内がよく、好ましくは0.01～10の範囲内である。任意成分としての電子供与体を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で0.001～10の範囲内がよく、好ましくは0.01～5の範囲内である。

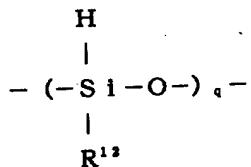
【0039】成分(A)は、成分(A1)及び／又は成分(A2)の接触により、必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下のような製造方法によって製造される。

(イ) ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体、チタン含有化合物及び／又はケイ素化合物を接触させる方法。

(口) アルミナ又はマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、チタンハロゲン含有化合物及び／又はケイ素化合物を接触させる方法。

(ハ) ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシド及び特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物及び／又はケイ素のハロゲン化合物を接触させた反応生成物を不活性有機溶媒で洗浄後、ケイ素化合物を接触させるか、又は、各々別に接触させる方法。このポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。

[0040]



(ここで、R¹²は炭素数1～10程度の炭化水素基であり、qはこのポリマーケイ素化合物の粘度が1～100センチストークス程度となるような重合度を示す。)具体的には、メチルハイドロジエンポリシロキサン、エチルハイドロジエンポリシロキサン、フェニルハイドロジエンポリシロキサン、シクロヘキシリハイドロジエンポ

リシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロヘキサシロキサン等が好ましい。

(二) マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシド及び／又は電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤又はチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、チタン化合物及び／又はケイ素化合物を接触させるか又は、各々別に接触させる方法。

(ホ) グリニヤール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体を接触させ、次いでチタン化合物及び／又はケイ素化合物を接触させるか又は、各々別に接触させる方法。

(ヘ) アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤及び／又はチタン化合物を電子供与体の存在下もしくは不存在下に接触させ、次いでチタン化合物及び／又はケイ素化合物を接触させるか又は、各々別に接触させる方法。

【0041】これらの製造方法の中でも(イ)、(ハ)、(ニ)及び(ヘ)が好ましい。成分(A)は、その製造の中間及び／又は最後に不活性有機溶媒、例えば脂肪族又は芳香族炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等)、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化-n-ブチル、1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素、クロルベンゼン等)で洗浄することができる。

【0042】本発明で使用する成分(A)としては、ビニル基含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、ステレン類等を接触させて重合させることからなる予備重合工程を経たものとして使用することもできる。予備重合を行う際に用いられるオレフィン類の具体例としては、例えば炭素数2～20程度のもの、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンタン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,3-ペントジエン、1,4-ペントジエン、2,4-ペントジエン、

40 2, 6-オクタジエン、cis-2, trans-4-ヘキサジエン、trans-2, trans-4-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 4-ヘプタジエン、1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、2, 4-ヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン

等がある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン等がある。

【0043】成分(A1)中のチタン成分と上記のビニル基含有化合物の反応条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。ビニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1グラムあたり0.001~100グラム、好ましくは0.1~50グラム、さらに好ましくは0.5~10グラムの範囲内である。予備重合時の反応温度は-150~150°C、好ましくは0~100°Cである。そして、「本重合」、すなわち α -オレфинの重合のときの重合温度よりも低い重合温度が好ましい。反応は、一般的に攪拌下に行なうことが好ましく、そのときヘキサン、ヘブタン等の不活性溶媒を存在させることもできる。また、成分(A1)と成分(A2)の接触時に予備重合を行うこともできる。

(2) 有機アルミニウム化合物成分(成分(B))

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物成分(成分(B))の具体例としては、 $R^{13}_{3-r}AlX_r$ 又は $R^{14}_{3-s}Al(OR^{15})_s$ 。(ここで、 R^{13} 及び R^{14} は炭素数1~20の炭化水素基又は水素原子であり、 R^{15} は炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、r及びsはそれぞれ0≤r<3、0<s<3である。)で表されるものがある。

【0044】具体的には、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリ-n-デシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、(二)ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド等が挙げられる。

【0045】これら(イ)~(二)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、例えば $R^{16}_{3-t}Al(O R^{17})_t$ 。(ここで、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なってよい炭素数1~20の炭化水素基であり、tは0<t≤3である。)で表されるアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチ

ルアルミニウムモノクロライドとの併用等が挙げられる。

【0046】成分(B)の有機アルミニウム化合物成分と成分(A)の固体触媒成分中のチタン成分との割合は、 $A1/Ti = 1 \sim 1000$ モル/モルが一般的であり、好ましくは、 $A1/Ti = 10 \sim 500$ モル/モルの割合で使用される。

(3) 酸素原子含有有機化合物成分(成分(C))

本発明で用いる酸素原子含有有機化合物(成分(C))は、分子科学計算によって求めた四塩化チタン分子に対する当該化合物の配位熱が52.0 kcal/mol以上、79.0 kcal/mol以下、好ましくは55.0 kcal/mol以上、77.5 kcal/mol以下、特に好ましくは57.0 kcal/mol以上、72.0 kcal/mol以下のものである。四塩化チタン分子は非晶性成分を生成する触媒活性点を簡易的に表現したものである。配位熱が52.0 kcal/molより小さい場合は、固体触媒成分中のチタンと酸素原子含有有機化合物成分の相互作用が弱く、非晶性成分を生成する触媒活性点を十分に封鎖できないため好ましくない。また配位熱が79.0 kcal/molより大きい場合は固体触媒成分中の本来結晶性を制御している電子供与体成分との置換を引き起こすため、十分な選択的非晶性成分低減の効果が得らず、極端な場合では非晶性成分が増加する。

【0047】配位熱 ΔE は量子化学計算を用いて(式1)より算出される。

【0048】

$$\Delta E = E_1 + E_2 - E_3 \quad (式1)$$

E_1 は四塩化チタン分子の全エネルギー

E_2 は酸素原子含有有機化合物分子の全エネルギー

E_3 は四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造の全エネルギー

分子の構造は熱運動によって変化している。分子のエネルギーはその構造によって決まるため、やはり熱運動により変化する。その中でも最も存在しやすい構造の目安として、エネルギーが最低である構造(最安定構造)がよく用いられる。本発明においては分子動力学計算を活用することにより、四塩化チタン分子、酸素原子含有有機化合物分子、そして四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造の最安定構造を求める。得られた最安定構造をもとに、量子化学計算で

E_1 、 E_2 、 E_3 を求め、(式1)より配位熱 ΔE を計算する。

【0049】酸素原子含有有機化合物としては、具体的には、炭酸エステル化合物、アセタール化合物、エーテル化合物などを例示することができる。

【0050】また、これらの酸素原子含有有機化合物としては、四塩化チタン分子に対する酸素原子含有有機化合物の配位熱が、下記の範囲であることが特に望まし

い。

【0051】a. 炭酸エスル化合物については、57.0 kcal/mol~66.0 kcal/mol、好ましくは57.0 kcal/mol~64.0 kcal/mol、
b. アセタール化合物については、66.0 kcal/mol~72.0 kcal/mol、好ましくは66.1 kcal/mol~70.6 kcal/mol
c. エーテル化合物については、72.0 kcal/mol~77.5 kcal/mol

なお、アセタール化合物においては、酸素間を結合する骨格炭素が脂環式化合物の一員であるか、又は、脂環式基もしくはアリール基と結合したものであることが好ましいより具体的には、

(イ) 炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸イソプロピル、炭酸ブチル、炭酸ヘプチルなどの炭酸エスル化合物。

(ロ) ジメチルアセタール、ジエチルアセタール、ジブロピルアセタール、ジブチルアセタール、アセトンジメチルアセタール、アセトンジエチルアセタール、アセトンジブチルアセタール、ジフェニルジメトキシメタン、t-ブチルメチルジメトキシメタン、ジ-t-ブチルジメトキシメタン、1,1-ジメトキシシクロベンタン、1,1-ジメトキシシクロヘキサンなどのアセタール化合物。

(ハ) 1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-メチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジメチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、1,3-ジブロボキシプロパン、1,3-ジブロキシプロパン、1,2,3-トリメトキシプロパン、1,1,1-トリメトキシメチルエタンなどのエーテル化合物等を挙げることができる。これらの酸素原子含有有機化合物は、二種類以上用いることもできる。

【0052】成分(C)の酸素原子含有有機化合物成分と成分(B)の有機アルミニウム化合物成分との割合は、有機アルミニウム化合物成分の使用量に対してモル比で0.001~1の範囲内がよく、好ましくは0.05~0.5の範囲内である。

【0053】〈α-オレフィン重合〉本発明のα-オレ

フィン重合は、炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合又は気相重合に適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ベントサン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒が用いられる。採用される重合方法は、連続式重合、回分式重合又は多段式重合等いかなる方法でもよい。重合温度は、通常30~200°C程度、好ましくは50~150°Cであり、そのとき分子量調節剤として水素を用いることができる。

【0054】本発明の触媒系で重合するα-オレフィンは、一般式R¹²-CH=CH₂（ここで、R¹²は炭素数1~20の炭化水素基であり、分枝基を有してもよい。）で表されるものである。具体的には、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1などのα-オレフィン類がある。これらのα-オレフィンの単独重合のほかに、α-オレフィンと共に重合可能なモノマー（例えば、エチレン、α-オレフィン、ジエン類、ステレン類等）との共重合も行うことができる。これらの共重合性モノマーはランダム共重合においては15重量%まで、ブロック共重合においては50重量%まで使用することができる。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。本発明における計算値及び各物性値の測定方法及び装置を以下に示す。

【配位熱】以下本発明で用いた分子科学計算方法につき説明する。

【0056】1. 分子動力学計算

四塩化チタン分子、酸素原子含有有機化合物分子、そして四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造、それぞれの最安定構造を求めるため、分子動力学計算を実施する。

(1) 使用ソフトウェア

米国MSI社製の画像インターフェース Insight II (4.0.0P+) を介して、同社の分子動力学計算モジュール Discover 3 (Discover version 99.1) を使用した。また計算結果の表示に関して、同社の分子動力学計算結果表示モジュール Analysis を用いた。

(2) 分子力場の設定

ソフトウェア内蔵の分子力場 E S F F を使用する。四塩化チタン分子に関しては、チタン原子には4価4配位の力場を指定し、塩素原子には塩素イオンの力場を指定する。四塩化チタンへ酸素原子含有有機化合物が配位した構造については、配位する酸素原子とチタン原子の間に結合を設定し、これに対応する配位数の4価の力場をチタン原子に指定する。尚、原子間の非結合相互作用のカットオフ距離は2.5 Åとし、スプライン幅、バッファーアーク幅は共に5 Åに設定した。その他の条件は当該ソフトウ

エアのデフォルト値を用いた。

(3) 分子動力学計算

四塩化チタン分子、酸素原子含有有機化合物分子、そして四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造、それぞれにつき温度1000ケルビン、時間ステップ1フェムト秒の動力学計算を実施する。1000フェムト秒毎に分子構造を50回抽出する。得られた50構造は全て分子力場法にて最適化し、その内でエネルギーがもっとも低い構造を最安定構造として選ぶ。構造最適化の収束判定条件は当該ソフトウェアのデフォルト値を用いた。

【0057】2. 量子化学計算

分子動力学計算で得られた最安定構造を元に、配位熱を計算する。

(4) 使用ソフトウェア

米国Wavefunction社の量子化学計算ソフトウェアSpartan version 5.0を用いた。

(5) 計算手法

制限ハートリー・フォック法(RHF法)により算出した。基底関数はソフトウェア内蔵のSTO-3Gを用いた。構造最適化計算時の反復回数上限は150回とし、その他の条件は当該ソフトウェアのデフォルト値を用いた。

(6) 配位熱の計算

四塩化チタン分子、酸素原子含有有機化合物分子、そして四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造、それぞれにつき分子動力学計算で得られた最安定構造を初期構造として構造最適化を実施する。得られた最適化構造の分子の全エネルギーを用いて、(式1)により配位熱 ΔE を算出する。

$$【0058】 \Delta E = E_1 + E_2 - E_3 \quad (式1)$$

E_1 は四塩化チタン分子の全エネルギー

E_2 は酸素原子含有有機化合物分子の全エネルギー

E_3 は四塩化チタン1分子に酸素原子含有有機化合物1分子が配位した構造の全エネルギー

なお、酸素原子含有有機化合物中に複数の酸素原子がある場合、四塩化チタンへの配位の仕方は配位する酸素原子数などにより複数考えられることになる。この場合、全ての可能性について配位熱を求め、その中で最大の配位熱を採用する。

【0059】[MFR]

装置：タカラ社製 メルトイントンデクサー

測定方法：JIS-K6758に準拠した。

【0060】[CX S]

測定方法：試料(約5g)を140°Cのキシレン(30mL)中に一度完全に溶解させてから、23°Cに冷却し、12時間放置した後に濾過し、その濾液を除去して溶けていた固体物を回収して、回収した固体物の重量割合を求めた。

【0061】実施例-1

【成分(A)の製造】充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モル、Ti(O-n-C₄H₉)₄を0.8モル導入し、95°Cで2時間反応させた。反応終了後、40°Cに温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20センチストークスのもの)を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

【0062】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24モル導入した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄ 0.4モルを混合して30°C、30分間でフラスコへ導入し、70°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにフタル酸クロライド0.024モルを混合して、70°C、30分間でフラスコへ導入し、90°Cで1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、TiCl₄ 2.5モルを導入して90°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄ 2.5モルを導入して90°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分とした。このもののチタン含量は2.6重量%であった。

【0063】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、(t-C₄H₉)₂Si(CH₃)(OCH₃)₂ 1.2ミリリットル、Al(C₂H₅)₃ 1.7グラムを30°Cで2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.3重量%であった。

【0064】[プロピレンの重合] 搅拌及び温度制御装置を有する内容積3.0リットルのステンレス鋼製オートクレーブを真空中で加熱乾燥し、室温まで冷却してプロピレン置換した後、成分(B)としてAl(C₂H₅)₃を550ミリグラム、成分(C)として炭酸メチルを43ミリグラム及び水素を8000ミリリットル導入し、次いで液体プロピレンを1000グラム導入して、内部温度を75°Cに合わせた後に、上記で製造した成分(A)を7ミリグラム圧入して、プロピレンを重合させた。1時間後にエタノールを10ミリリットル圧入して重合を終了し、得られたポリマーを回収し乾燥させた。その結果、96.6(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=74(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、CX S=1.0(wt%)であった。

【0065】実施例-2
50 実施例-1の成分(C)の炭酸メチルに代わりに1,1

ジメトキシクロヘキサンを70ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行つた。その結果、114.5(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=40(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.45(g/cc)、CX S=1.2(wt%)であった。

【0066】実施例-3

実施例-1の成分(C)の炭酸メチルに代わりに2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを91ミリグラム、水素を5000ミリリットル使用した以外は実施例-1と全く同様に行つた。その結果、203.7(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=39(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.46(g/cc)、CX S=0.8(wt%)であった。

【0067】比較例-1

実施例-1の成分(C)の炭酸メチルを使用せず、水素を5000ミリリットル使用した以外は実施例-1と全く同様に行つた。その結果、214.9(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=26(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、*20

*CX S=1.6(wt%)であった。

【0068】比較例-2

実施例-1の成分(C)の炭酸メチルに代わりに酢酸メチルを36ミリグラム、水素を5000ミリリットル使用した以外は実施例-1と全く同様に行つた。その結果、245.7(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=42(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、CX S=1.6(wt%)であった。

10 【0069】比較例-3

実施例-1の成分(C)の炭酸メチルに代わりに1,2-ジメトキシエタンを43ミリグラム、水素を5000ミリリットル使用した以外は実施例-1と全く同様に行つた。その結果、112.0(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=37(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.44(g/cc)、CX S=6.9(wt%)であった。

【0070】

【表1】

| | 成分(C) 酸素原子含有有機化合物 | 配位熱 kcal/mol | 収量 g | MFR g/10分 | 嵩密度 g/cc | CX S wt% | II wt% |
|-------|---------------------------|-----------------|---------|--------------|-------------|-------------|-----------|
| 実施例-1 | 炭酸メチル | 57.0 | 96.6 | 74 | 0.48 | 1.0 | 97.7 |
| 実施例-2 | 1,1-ジメトキシクロヘキサン | 70.5 | 114.5 | 40 | 0.45 | 1.2 | 97.2 |
| 実施例-3 | 2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン | 72.3 | 203.7 | 39 | 0.46 | 0.8 | 97.7 |
| 比較例-1 | なし | | 214.9 | 26 | 0.48 | 1.6 | 96.7 |
| 比較例-2 | 酢酸メチル | 51.2 | 245.7 | 42 | 0.48 | 1.6 | 96.5 |
| 比較例-3 | 1,2-ジメトキシエタン | 79.3 | 112.0 | 37 | 0.44 | 6.9 | 86.5 |

【0071】実施例-4

【成分(A)の製造】充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モル、Ti(O-n-C₄H₉)₄を0.8モル導入し、95°Cで2時間反応させた。反応終了後、40°Cに温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20セントストークスのもの)を4.8ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

【0072】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24モル導入した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄0.4モルを混合して30°C、30分間でフラスコへ導入し、70°Cで3時間反応させた。応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルに酢酸ブチルセロソルブ0.024モルを混合して、70°C、30分間でフラスコへ導入し、

90°Cで1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、TiCl₄2.5モルを導入して90°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄2.5モルを導入して90°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分とした。このもののチタン含量は2.6重量%であった。

40

【0073】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、(t-C₄H₉)₂Si(n-C₃H₇)₂(OCH₃)₂1.5ミリリットル、Al(C₂H₅)₃1.7グラムを30°Cで2時間接觸させた。接觸終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.2重量%であった。

50 【0074】[プロピレンの重合] 成分(A)として上

記の成分を用い、成分(C)の炭酸メチルに代わりに炭酸エチルを57ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、172.9(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=63(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CX S=0.9(wt%)であった。

【0075】実施例-5

【成分(A)の製造】充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したトルエン100ミリリットルを導入し、次いでMg(OEt)₂10グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、TiCl₄20ミリリットルを導入し、90°Cに昇温してフタル酸ジ-n-ブチル2.5ミリリットルを導入し、さらに110°Cに昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いでTiCl₄20ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを導入し、110°Cで2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄20ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを導入し、110°Cで2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分とした。このもののチタン含量は2.7重量%であった。

【0076】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、(C₆H₅)₂Si(OCH₃)₂1.5ミリリットル及びAl(C₂H₅)₃1.7グラムを30°Cで2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.3重量%であった。

【0077】【プロピレンの重合】成分(A)として上記の成分を用い、成分(C)の炭酸メチルに代わりに1,1-ジメトキシクロベンタンを63ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、103.1(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=41(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CX S=0.9(wt%)であった。

密度=0.45(g/cc)、CX S=1.2(wt%)であった。

【0078】実施例-6

【成分(A)の製造】充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したトルエン100ミリリットルを導入し、次いでMg(OEt)₂10グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、TiCl₄20ミリリットルを導入し、90°Cに昇温して2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン2.5ミリリットルを導入し、さらに110°Cに昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いでTiCl₄20ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを導入し、110°Cで2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄20ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを導入し、110°Cで2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分とした。このもののチタン含量は2.7重量%であった。

【0079】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、(C₆H₅)₂Si(OCH₃)₂2.7ミリリットル及びAl(C₂H₅)₃1.7グラムを30°Cで2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.3重量%であった。

【プロピレンの重合】成分(A)として上記の成分を用い、成分(C)の炭酸メチルに代わりに1,1,1-トリメトキシメチル-エタンを78ミリグラム、水素を5000ミリリットル使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、163.0(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=38(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CX S=0.9(wt%)であった。

【0080】

【表2】

| | 成分(C) 酸素原子含有有機化合物 | 配位熱 Kcal/mole | 収量 g | MFR g/10分 | 嵩密度 g/cc | CX S wt% | II wt% |
|-------|---------------------|------------------|---------|--------------|-------------|-------------|-----------|
| 実施例-4 | 炭酸エチル | 60.9 | 172.9 | 63 | 0.47 | 0.9 | 98.0 |
| 実施例-5 | 1,1-ジメトキシクロベンタン | 73.4 | 103.1 | 41 | 0.45 | 1.2 | 97.3 |
| 実施例-6 | 1,1,1-トリメトキシメチル-エタン | 76.9 | 163.0 | 38 | 0.47 | 0.9 | 97.6 |

【0081】

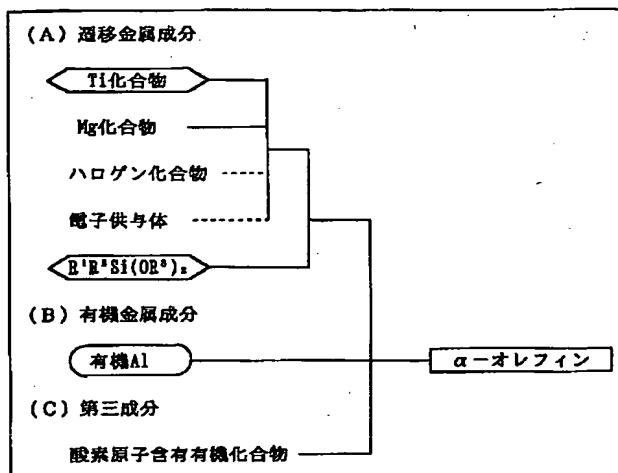
【発明の効果】本発明によると、非晶性成分が極めて少なく高い立体規則性を持ち、比較的臭いや色相も良好なα-オレフィン重合体を高収率で得ることが可能であるため、高剛性化や高耐熱性化の求められている自動車部

品、家電部品、包装材料などの用途に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の理解を助けるためのフローチャート

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J028 AA01A AB01A AC04A AC05A
 AC06A AC07A BA01A BA01B
 BA02A BA02B BB00A BB01B
 BC05A BC15B BC16B BC19B
 BC24B BC27B BC33B BC34B
 CA08A CA16A CA25A CB23A
 CB25A CB35A CB38A CB43A
 CB44A CB53A EB03
 4J128 AA01 AB01 AC04 AC05 AC06
 AC07 BA01A BA01B BA02A
 BA02B BB00A BB01B BC05A
 BC15B BC16B BC19B BC24B
 BC27B BC33B BC34B CA08A
 CA16A CA25A CB23A CB25A
 CB35A CB38A CB43A CB44A
 CB53A EB03